

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

- 別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 7 月 2 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 2 1 9 1 9 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 2 1 9 1 9 2]

出 願 人 セイコーエプソン株式会社
Applicant(s):

REC'D 13 JAN 2005

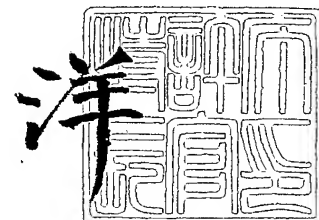
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 16P264
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01L 21/00
【発明者】
 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内
 【氏名】 宮田 正靖
【発明者】
 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内
 【氏名】 上原 正光
【特許出願人】
 【識別番号】 000002369
 【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100091292
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 増田 達哉
 【電話番号】 3595-3251
 【連絡先】 担当
【選任した代理人】
 【識別番号】 100091627
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 朝比 一夫
 【電話番号】 3595-3251
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-421655
 【出願日】 平成15年12月18日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 007593
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0015134

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

シリコンおよび酸素原子を含有する絶縁性無機材料を主材料として構成され、水素原子を含む絶縁膜であって、

電界を印加したことがない状態の前記絶縁膜を、室温においてフーリエ変換赤外吸収スペクトル法で測定したとき、波数 $830 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外線吸光度のうちの少なくとも一部が、波数 830 cm^{-1} の赤外線吸光度および 900 cm^{-1} の赤外線吸光度のいずれか小さい方より小さく、かつ、波数 830 cm^{-1} の赤外線吸光度と波数 770 cm^{-1} の赤外線吸光度との差の絶対値を A とし、波数 900 cm^{-1} の赤外線吸光度と波数 990 cm^{-1} の赤外線吸光度との差の絶対値を B としたとき、 A/B が 1.8 以上なる関係を満足することを特徴とする絶縁膜。

【請求項 2】

前記絶縁性無機材料は、その構成元素として、シリコンおよび酸素原子以外に、窒素原子、ハフニウム、ジルコニウムおよびアルミニウムのうちの少なくとも 1 種を含有する請求項 1 に記載の絶縁膜。

【請求項 3】

前記水素原子の少なくとも一部が重水素原子により置換されている請求項 1 または 2 に記載の絶縁膜。

【請求項 4】

平均厚さが 10 nm 以下である請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の絶縁膜。

【請求項 5】

10 MV/cm 以下の印加電圧で使用される請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の絶縁膜。

【請求項 6】

5 MV/cm 以下の印加電圧で測定されるリーク電流値が、 $9 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 以下である請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の絶縁膜。

【請求項 7】

ソフトブレイクダウンが生じるまでに流れる総電荷量が、 40 C/cm^2 以上である請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の絶縁膜。

【請求項 8】

ハードブレイクダウンが生じるまでに流れる総電荷量が、 100 C/cm^2 以上である請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の絶縁膜。

【請求項 9】

フーリエ変換赤外吸収スペクトル法は、多重反射 ATR 法である請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の絶縁膜。

【請求項 10】

請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の絶縁膜を備えることを特徴とする半導体素子。

【請求項 11】

前記絶縁膜は、ゲート絶縁膜である請求項 10 に記載の半導体素子。

【請求項 12】

請求項 10 または 11 に記載の半導体素子を備えることを特徴とする電子デバイス。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の電子デバイスを備えることを特徴とする電子機器。

【書類名】明細書

【発明の名称】絶縁膜、半導体素子、電子デバイスおよび電子機器

【技術分野】

【0001】

本発明は、絶縁膜、半導体素子、電子デバイスおよび電子機器に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体集積回路装置においては、高集積化を図るために、素子のサイズは益々微細化する方向にある。

例えばMOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) では、ゲート絶縁膜の厚さが10 nmを下回るようになっており、これにともなって絶縁膜の絶縁破壊耐性を確保するのが難しくなっている。

【0003】

ゲート絶縁膜の絶縁破壊としては、タイムゼロ絶縁破壊 (TZDB) と経時絶縁破壊 (TDDB) とがある。

TZDBは初期不良であり、電圧ストレスや電流ストレスといった電氣的ストレスを印加した瞬間に多量のリーク電流が生じる絶縁破壊である。

一方、TDDBは電氣的ストレスを印加した時点ではなく、ストレス印加後あるいは時間経過してからゲート絶縁膜に絶縁破壊が生じる現象である。

【0004】

また、TDDBは、ハードブレイクダウン (HBD) とソフトブレイクダウン (SBD) とに分けられる。

HBDは、従来の絶縁破壊であり、破壊後には多量のリーク電流が流れる。

一方、SBDは、初期の絶縁状態よりは、多くリーク電流が流れるが、HBD後よりは、流れない中途半端な状態のことである。

【0005】

HBDが、比較的高い電氣的ストレスで発生する絶縁破壊であり、一旦リーク電流が発生すると、その後、電圧ストレスを与えずに放置しても、絶縁特性が回復したりしない。これに対し、SBDは、低い電氣的ストレスで頻発する絶縁破壊であり、リーク電流発生後、電氣的ストレスを与えずに放置すると、絶縁特性が回復することがある。

したがって、SBDが生じたMOSFETは、特性は不安定になるが半導体素子として機能し得る場合もある。また、SBDは、時間の経過によってHBDに移行する（移行しないこともある。）。

【0006】

この他、電圧印加後に生じる劣化として、ストレス誘起リーク電流 (SILC) と称される低電界リーク電流がある。

SILCは、リーク電流を増加させるという影響以外に、TDDBのプリカーサとしても注目されている。

なお、SILCやSBDについては、さまざまな研究がなされているにもかかわらず、いまだに不明な点が多く、SBDは、B-mode SILCとも呼ばれ、両者の区別は、明確ではない。

【0007】

これらの絶縁膜劣化モードのうち、ゲート絶縁膜の薄膜化を図る上で、特に問題となるのはSBDやSILCである。これらの欠陥は、ゲート酸化膜の厚さを10 nm以下とした場合に、10 MV/cm以下の低電圧領域において頻発し、ゲート絶縁膜の薄膜化を阻む大きな要因となっている。

例えば、特許文献1には、SILCの発生を防止すべく、水素原子の濃度を所定の値以下に低減させた絶縁膜が開示されている。ところが、この特許文献1では、SILCの発生を防止することに主眼が置かれており、その帰結としてのSBDの発生については検討がなされていない。

なお、絶縁膜中において水素原子は、水素分子の状態や、絶縁膜の構成元素と結合した状態で存在するが、特許文献1では、これらの水素原子の総量を規定しているだけであり、本発明者の検討によれば、単に、絶縁膜中における水素原子の総量を減少させるだけでは、SBDの発生を防止することが困難であることが判っている。

【0008】

【特許文献1】特開2002-299612号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、薄膜化した場合でもSBDやSILCが生じ難く、高い絶縁破壊耐性(SILC、TZDB、TDDBの改善)が得られる絶縁膜、それを用いた半導体素子、信頼性の高い電子デバイスおよび電子機器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

このような目的は、下記の本発明により達成される。

本発明の絶縁膜は、シリコンおよび酸素原子を含有する絶縁性無機材料を主材料として構成され、水素原子を含む絶縁膜であって、

電界を印加したことがない状態の前記絶縁膜を、室温においてフーリエ変換赤外吸収スペクトル法で測定したとき、波数 $830\sim 900\text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外線の吸光度のうちの少なくとも一部が、波数 830 cm^{-1} の赤外線の吸光度および 900 cm^{-1} の赤外線の吸光度のいずれか小さい方より小さく、かつ、波数 830 cm^{-1} の赤外線の吸光度と波数 770 cm^{-1} の赤外線の吸光度との差の絶対値をAとし、波数 900 cm^{-1} の赤外線の吸光度と波数 990 cm^{-1} の赤外線の吸光度との差の絶対値をBとしたとき、 A/B が1.8以上なる関係を満足することを特徴とする。

これにより、薄膜化した場合でもSBDやSILCが生じ難く、高い絶縁破壊耐性(SILC、TZDB、TDDBの改善)を得ることができる。

【0011】

本発明の絶縁膜では、前記絶縁性無機材料は、その構成元素として、シリコンおよび酸素原子以外に、窒素原子、ハフニウム、ジルコニウムおよびアルミニウムのうちの少なくとも1種を含有するのが好ましい。

これにより、稠密度や、安定性および誘電率の高いものとなる。

本発明の絶縁膜では、前記水素原子の少なくとも一部が重水素原子により置換されているのが好ましい。

これにより、絶縁膜の絶縁破壊耐性をより改善することができる。

【0012】

本発明の絶縁膜では、平均厚さが 10 nm 以下であるのが好ましい。

本発明によれば、このような範囲の膜厚の絶縁膜において、絶縁破壊耐性が顕著に改善される。

本発明の絶縁膜では、 10 MV/cm 以下の印加電圧で使用されるのが好ましい。

本発明によれば、このような印加電圧で使用される絶縁膜において、絶縁破壊耐性が顕著に改善される。

【0013】

本発明の絶縁膜では、 5 MV/cm 以下の印加電圧で測定されるリーク電流値が、 $9\times 10^{-9}\text{ A/cm}^2$ 以下であるのが好ましい。

かかる絶縁膜を、半導体素子のゲート絶縁膜に適用することにより、半導体素子の使用時におけるゲート絶縁膜の絶縁破壊がより生じ難くなる。

本発明の絶縁膜では、ソフトブレイクダウン(SBD)が生じるまでに流れる総電荷量が、 40 C/cm^2 以上であることが好ましい。

かかる絶縁膜を、半導体素子のゲート絶縁膜に適用することにより、半導体素子の使用時におけるゲート絶縁膜の絶縁破壊がより生じ難くなる。

【0014】

本発明の絶縁膜では、ハードブレイクダウン (HBD) が生じるまでに流れる総電荷量が、 $100\text{C}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましい。

かかる絶縁膜を、半導体素子のゲート絶縁膜に適用することにより、半導体素子の使用時におけるゲート絶縁膜の絶縁破壊がより生じ難くなる。

本発明の絶縁膜では、フーリエ変換赤外吸収スペクトル法は、多重反射ATR法であるのが好ましい。

これにより、赤外線の吸収をより高い感度で測定することができる。

【0015】

本発明の半導体素子は、本発明の絶縁膜を備えることを特徴とする。

これにより、特性に優れる半導体素子が得られる。

本発明の半導体素子では、前記絶縁膜は、ゲート絶縁膜であるのが好ましい。

これにより、ゲート絶縁膜の絶縁破壊が防止され、半導体素子の特性がより向上する。

本発明の電子デバイスは、本発明の半導体素子を備えることを特徴とする。

これにより、信頼性の高い電子デバイスが得られる。

本発明の電子機器は、本発明の電子デバイスを備えることを特徴とする。

これにより、信頼性の高い電子機器が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の絶縁膜、半導体素子、電子デバイスおよび電子機器の好適実施形態に基づいて詳細に説明する。

なお、以下では、本発明の絶縁膜を半導体素子のゲート絶縁膜として適用した場合を一例として説明する。

<半導体素子>

まず、本発明の絶縁膜を適用した半導体素子の構成について説明する。

図1は、本発明の絶縁膜を適用した半導体素子の実施形態を示す縦断面図、図2および図3は、絶縁膜の分子構造を示す模式図である。なお、以下では、説明の都合上、図1中の上側を「上」、下側を「下」として説明する。

【0017】

図1に示す半導体素子1は、素子分離構造24と、チャネル領域21とソース領域22とドレイン領域23とを備える半導体基板2と、半導体基板2を覆うように設けられたゲート絶縁膜(本発明の絶縁膜)3、層間絶縁膜4と、ゲート絶縁膜3を介してチャネル領域21と対向するように設けられたゲート電極5と、ゲート電極5上方の層間絶縁膜4上に設けられた導電部61と、ソース領域22上方の層間絶縁膜4上に設けられ、ソース電極として機能する導電部62と、ドレイン領域23上方の層間絶縁膜4上に設けられ、ドレイン電極として機能する導電部63と、ゲート電極5と導電部61とを電気的に接続するコンタクトプラグ71と、ソース領域22と導電部62とを電気的に接続するコンタクトプラグ72と、ドレイン領域23と導電部63とを電気的に接続するコンタクトプラグ73とを有している。

【0018】

半導体基板2は、例えば、多結晶シリコン、アモルファスシリコン等のシリコン、ゲルマニウム、ヒ素化ガリウム等の半導体材料で構成される。

前述したように、この半導体基板2は、素子分離構造24を有し、この素子分離構造24によって区画形成された領域に、チャネル領域21とソース領域22とドレイン領域23とを有している。

【0019】

そして、チャネル領域21の一方の側部にソース領域22が形成され、チャネル領域21の他方の側部にドレイン領域23が形成された構成となっている。

素子分離構造24は、トレンチ内に SiO_2 等の絶縁材料が埋め込まれて構成されている。これにより、隣接する素子同士が電気的に分離され、素子間での干渉が防止される。

チャネル領域 21 は、例えば真正半導体材料で構成されている。

【0020】

ソース領域 22 およびドレイン領域 23 は、例えば、 P^+ 等の n 型不純物が導入（ドーピング）された半導体材料で構成されている。

なお、チャネル領域 21、ソース領域 22 およびドレイン領域 23 は、それぞれ、このような構成のものに限定されない。

例えば、ソース領域 22 およびドレイン領域 23 は、それぞれ、 p 型不純物が導入された半導体材料で構成されてもよい。また、チャネル領域 21 は、例えば p 型または n 型不純物が導入された半導体材料で構成されてもよい。

【0021】

このような半導体基板 2 は、絶縁膜（ゲート絶縁膜 3、層間絶縁膜 4）で覆われている。このような絶縁膜のうち、チャネル領域 21 とゲート電極 5 との間に介在している部分は、チャネル領域 21 とゲート電極 5 との間に生じる電界の経路として機能する。

本実施形態の半導体素子 1 では、このゲート絶縁膜 3 の構成に特徴を有している。この点（特徴）については後に詳述する。

【0022】

層間絶縁膜 4 の構成材料としては、特に限定されないが、例えば SiO_2 、TEOS（ケイ酸エチル）、ポリシラザン等のシリコン系化合物を用いることができる。なお、層間絶縁膜 4 は、その他、例えば樹脂材料、セラミックス材料等で構成することもできる。

層間絶縁膜 4 上には、導電部 61、導電部 62 および導電部 63 が設けられている。

前述したように、導電部 61 は、チャネル領域 21 の上方に形成され、導電部 62、63 は、それぞれソース領域 22、ドレイン領域 23 の上方に形成されている。

【0023】

また、ゲート絶縁膜 3 および層間絶縁膜 4 において、チャネル領域 21、ソース領域 22 およびドレイン領域 23 が形成された領域内には、それぞれ、ゲート電極 5 に連通する孔部（コンタクトホール）、ソース領域 21 に連通する孔部、ドレイン領域 23 に連通する孔部が形成されており、これらの孔部内に、それぞれコンタクトプラグ 71、72、73 が設けられている。

【0024】

導電部 61 は、コンタクトプラグ 71 を介してゲート電極 5 に接続され、導電部 62 は、コンタクトプラグ 72 を介してソース領域 22 に接続され、導電部 63 は、コンタクトプラグ 73 を介してドレイン領域 23 に接続されている。

次に、ゲート絶縁膜 3 の構成について説明する。

本発明において、ゲート絶縁膜 3 は、シリコンおよび酸素原子を含有する絶縁性無機材料を主材料として構成され、水素原子を含むものである。

【0025】

そして、電界を印加したことがない状態のゲート絶縁膜 3 は、室温において、フーリエ変換赤外吸収スペクトル法で測定したとき、波数 $830 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外線の吸光度のうちの少なくとも一部が、波数 830 cm^{-1} の赤外線の吸光度および 900 cm^{-1} の赤外線の吸光度のいずれか小さい方より小さく、かつ、波数 830 cm^{-1} の赤外線の吸光度と波数 770 cm^{-1} の赤外線の吸光度との差の絶対値を A とし、波数 900 cm^{-1} の赤外線の吸光度と波数 990 cm^{-1} の赤外線の吸光度との差の絶対値を B としたとき、 A/B が 1.8 以上なる関係を満足する点に、特徴を有している。

【0026】

ここで、吸光度とは、入射光強度を I_0 、透過光強度を I としたときに、 $\log(I_0/I)$ で表される値である。

この赤外線の吸光度は、ゲート絶縁膜 3 中に存在する特定の構造（原子団）の量に比例して変化する。

以下、この点について、ゲート絶縁膜 3 を、シリコン酸化物（ SiO_z 、 $0 < z \leq 2$ ）を主材料とする SiO_2 膜で構成した場合を一例にして、具体的に説明する。

【0027】

すなわち、図2に示すように、 SiO_2 膜は、シリコンに酸素原子が4配位、酸素原子にシリコンが2配位することにより形成された $\text{Si}-\text{O}$ 結合のほぼ完全な三次元ネットワークで構成され、結合の方向性が無秩序な非晶質状態となっている。

そして、この SiO_2 膜の内部には、この SiO_2 膜を、後述するような熱酸化法やCVD法等により形成（成膜）する際に、その雰囲気中に存在する水素分子、水素原子を含むガス等に由来して不可避免的に水素原子が混入する。

【0028】

そして、この水素原子は、図3に示すように、 SiO_2 膜の内部では、 H_2 として存在するとともに、所々で $\text{Si}-\text{O}$ 結合、あるいは不完全な配位構造31と反応し、 $\text{Si}-\text{OH}$ 構造32や $\text{Si}-\text{H}$ 構造33を形成して、ゲート絶縁膜3の電子構造に影響を与えている。

本発明者は、さらに検討を重ね、第一原理電子構造シミュレーションにより、Oが3配位する $\text{Si}-\text{OH}$ 構造34が安定に存在することを見出し、この $\text{Si}-\text{OH}$ 構造34とO SiO 構造とが相互に影響を及ぼし合うことにより、電圧ストレスによる絶縁破壊が高い頻度で発生することが判った。その結果、 $\text{Si}-\text{OH}$ 構造34とO SiO 構造とが相互に影響を及ぼし合う程度が大きいほど、すなわち、この $\text{Si}-\text{OH}$ 構造34を多く有するものほど、リーク電流が流れる（TZDBを起こしやすい）ことを見出した。

【0029】

一方で、もう一つの $\text{Si}-\text{OH}$ 構造32や $\text{Si}-\text{H}$ 構造33は、安定に存在し、電流に寄与しないことを確認した。

さらに、 $\text{Si}-\text{OH}$ 構造34は、外部電場の影響を受けやすく、電場によって安定化して増加すること、その結果、電氣的ストレスによるリーク電流（すなわちSILC）が増加することなどからSBDの発生機構を説明できることを見出した。

【0030】

そして、これらの結果として、HBDが生じやすくなることも判った。

ここで、 $\text{Si}-\text{OH}$ 構造34とO SiO 構造とが互いに影響を及ぼし合う程度は、フーリエ変換赤外吸収スペクトル法を用いて、例えば、それらの変角振動を検出（測定）することにより確認できる。

これらの $\text{Si}-\text{OH}$ 構造34およびO SiO 構造の変角振動に由来する赤外線の吸収は、いずれも波数 $750 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外線に対して特異的に生じることが知られている。

【0031】

そして、 SiO_2 膜では、 $\text{Si}-\text{OH}$ 構造34とO SiO 構造との存在比率や、それらの相互作用の程度により、波数 $750 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外線の吸収スペクトルが変化する。

ここで、図4に SiO_2 膜の波数 $750 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外線の吸収スペクトルの一例を示す。

【0032】

図4に示すように、この赤外線の吸収スペクトルは、主に、 830 cm^{-1} 付近にピークを有する曲線1と、 900 cm^{-1} 付近にピークを有する曲線2とが重なり合い、波数 $830 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外線の吸光度の一部（具体的には、 $840 \sim 860 \text{ cm}^{-1}$ 程度の範囲の赤外線の吸光度）が、波数 830 cm^{-1} の赤外線の吸光度より小さくなる複雑なパターンとして検出される。

なお、図4では、波数 $830 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外線の吸光度の一部が、波数 830 cm^{-1} の赤外線の吸光度より小さくなる場合を示したが、波数 900 cm^{-1} の赤外線の吸光度よりも、かかる範囲の吸光度の一部が小さくなるパターンであってもよい。

【0033】

本発明者の検討の結果、このような赤外線の吸収スペクトルにおいて、2つの曲線1、

2が所定の関係、具体的には、図4に示すように、波数 830 cm^{-1} の赤外線の吸光度と波数 770 cm^{-1} の赤外線の吸光度との差の絶対値をAとし、波数 900 cm^{-1} の赤外線の吸光度と波数 990 cm^{-1} の赤外線の吸光度との差の絶対値をBとしたとき、 A/B が1.8以上なる関係を満足すれば、 SiO_2 膜のSBDを有効（効果的）に防止できることを見出した。

【0034】

さらに、本発明者は、前述したように、 Si-OH 構造34の量は、電気的ストレスの強度・時間に応じて増加することを見出した。したがって、電気的ストレスがかかる前のゲート絶縁膜3において、 Si-OH 構造34の量が少ないほど、すなわち、 Si-OH 構造34と OSiO 構造とが相互に影響を及ぼし合う程度が小さいほど、絶縁破壊耐性に優れたゲート絶縁膜3となることが判った。

【0035】

これにより、電界を印加したことがない状態の絶縁膜を、室温においてフーリエ変換赤外吸収スペクトル法で測定したとき、 A/B が1.8以上なる関係を満足する SiO_2 膜は、SILCや、TZDB、SBD、HBDを生じ難く、優れた絶縁破壊耐性を有するものとなる。すなわち、この範囲の吸光度を持つ構造のゲート絶縁膜3を通常の絶縁破壊試験（TZDB、TDDB試験）にかけるとき、殆どがこの試験に合格するものとなる。

【0036】

また、このような SiO_2 膜を、ゲート絶縁膜に適用した半導体素子1は、安定な特性および耐久性を得ることができる。

ここで、絶縁破壊特性の判定には、通常、数多くの試験を繰り返して統計的なデータを取らなければならない、時間もコストもかかる。また、当然ながら試験後の絶縁膜は、破壊しているため、製品として利用することはできない。

【0037】

これに対して、本発明のように赤外線の吸光度を用いる方法は、簡便で時間もコストもかからない上、絶縁膜に影響を与えずに（非破壊で）絶縁破壊特性を判定できる、汎用性に優れた方法（評価方法）である。

ここで、 Si-OH 構造34と OSiO 構造とが相互に影響を及ぼし合う程度に対応する吸光度の関係（本発明では、 A/B が1.8以上）を指定するに際して、絶縁膜（ SiO_2 膜）は、電気的ストレスがかかる前のものであり、測定時にもストレスがかからない条件下、かつ常温において測定したときの吸光度を指定するのが、実験結果（測定される絶縁膜の吸光度やこの吸光度から得られる A/B の値）との対応関係も明確であり、最も適切である。

【0038】

なお、前述したように、 A/B は、1.8以上なる関係を満足すればよいが、2.0以上なる関係を満足するのが好ましく、2.2以上なる関係を満足するのがより好ましい。これにより、 SiO_2 膜の絶縁破壊（SBD、SILC）をより確実に防止することができる。

また、一般にゲート絶縁膜3の絶縁破壊は、頻回の使用（電圧の印加）により発生しやすくなる傾向を示すが、 A/B の関係をかかる範囲内にすることにより、頻回の使用によっても、 Si-OH 構造34の量が適度な範囲内に抑制されて、このものの絶縁破壊を確実に防止することができる。

【0039】

以上のようなゲート絶縁膜3の構成材料（絶縁性無機材料）は、シリコン酸化物を主材料として構成されたものに限定されず、シリコンおよび酸素原子以外に、他の元素（原子）を含有していてもよい。

他の元素としては、窒素原子、ハフニウム、ジルコニウムおよびアルミニウムのうちの少なくとも1種が好適である。このうち、窒素原子を含有することにより、例えば、ゲート絶縁膜3の稠密度を高めることができ、また、窒素原子、ハフニウム、ジルコニウムやアルミニウムを含有することにより、例えば、ゲート絶縁膜3の安定性および誘電率を高

めることができる。

【0040】

以上のようなゲート絶縁膜3の形成方法については、後述する半導体素子1の製造方法において説明する。

また、ゲート絶縁膜3中の水素原子の少なくとも一部は、重水素原子(D)で置換されたものであってもよい。これにより、外部電界に対して不安定な構造(絶縁性無機材料の構成元素のうちのシリコン以外の元素に水素原子が結合した構造)をより減少させることができ、その結果、ゲート絶縁膜3の絶縁破壊耐性をより向上させることができる。

【0041】

ゲート絶縁膜3の平均厚さ(平均膜厚)は、10nm以下であるのが好ましく、1~7nm程度であるのがより好ましい。ゲート絶縁膜3の厚さを前記範囲とすることにより、半導体素子1を十分に小型化することができる。

また、SBDの発生は、特に、ゲート絶縁膜3の膜厚を前記範囲のように薄くしたときに頻発する傾向にあり、したがって、このような薄い膜厚のゲート絶縁膜3に、本発明を適用することにより、その効果が顕著に発揮される。

【0042】

また、吸光度の測定には、FTIR法の中でも、特に、多重反射ATR(attenuated total reflection)法を用いることが好ましい。多重反射ATR法は、測定試料表面に赤外線を繰り返し全反射させた後の反射光を検出する方法であり、I:赤外線を全反射させることから、光の収率が高いこと、II:多重反射させることにより信号が増幅されることから、高い感度を得ることができること等の利点を有している。

【0043】

また、ゲート絶縁膜3は、印加電圧(ゲート電圧)の絶対値が、10MV/cm以下で使用されるものであるのが好ましく、5MV/cm以下で使用されるものであるのがより好ましい。SILCやSBDは、前記範囲のゲート電圧で発生し易い欠陥であり、このゲート電圧で使用するゲート絶縁膜3の場合に、本発明を適用することにより、その効果が顕著に発揮される。

【0044】

なお、ゲート絶縁膜3に対して、前記上限値を越えた高いゲート電圧を印加すると、不可逆的な絶縁破壊(HBD)が発生してしまうおそれがある。

また、ゲート絶縁膜3は、5MV/cm(絶対値)以下の印加電圧(電界強度)で測定されるリーク電流値が、 $9 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 以下であるものが好ましく、 $5 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 以下であるものがより好ましい。ゲート絶縁膜3がこのような条件を満足することにより、半導体素子1の使用時におけるゲート絶縁膜3の絶縁破壊がより生じ難くなる。

【0045】

さらに、ゲート絶縁膜3に定電流を供給し、小規模な電圧変化が初めて生じた時点をSBDとした場合、ゲート絶縁膜3は、SBDが生じるまでに流れる総電荷量が、 40 C/cm^2 以上であるものが好ましく、 75 C/cm^2 以上であるものがより好ましい。ゲート絶縁膜3がこのような条件を満足することにより、半導体素子1の使用時におけるゲート絶縁膜3の絶縁破壊がより生じ難くなる。

【0046】

また、急激な電圧変化が生じた時点をHBDとした場合、ゲート絶縁膜3は、絶縁破壊が生じるまでに流れる総電荷量が、 100 C/cm^2 以上であるものが好ましく、 200 C/cm^2 以上であるものがより好ましい。ゲート絶縁膜3がこのような条件を満足することにより、半導体素子1の使用時におけるゲート絶縁膜3の絶縁破壊がより生じ難くなる。

以上、本発明の絶縁膜をゲート絶縁膜3として備える半導体素子1の構成について説明したが、本発明の絶縁膜は、前記構成の半導体素子1における層間絶縁膜4に適用することもできる。

【0047】

＜半導体素子の製造方法＞

次に、図1に示す半導体素子の製造方法について説明する。

図5～図7は、それぞれ、図1に示す半導体素子の製造方法を説明するための図（縦断面図）である。なお、以下では、説明の都合上、図5～図7中の上側を「上」、下側を「下」として説明する。

【0048】

＜1＞ まず、図5（a）に示すように、半導体基板2の表面に、例えば選択酸化法（LOCOS法）等により、トレンチ素子分離構造24を形成する。

これにより、半導体基板2の表面に、素子形成領域が区画形成される。

＜2＞ 次に、半導体基板2にイオンドープを行い、ウェルを形成する。

例えば、pウェルを形成する場合には、 B^+ イオン等のp型不純物をドープし、nウェルを形成する場合には、 P^+ イオン等のn型不純物をドープする。

【0049】

＜3＞ 次に、図5（b）に示すように、半導体基板2上に、ゲート絶縁膜3を形成する。

I：シリコン酸化膜

ゲート絶縁膜3として、シリコン酸化（ SiO_2 ）膜を形成する場合には、例えば熱酸化法、CVD法（化学蒸着法）等を用いることができる。

【0050】

I-1：熱酸化法

熱酸化法は、加熱したシリコン基板（半導体基板2）に、酸素原子を含むガスを供給することにより、シリコン基板の表面に、シリコン酸化膜を形成する方法である。

加熱の温度（加熱温度）は、300～1000℃程度であるのが好ましく、500～800℃程度であるのがより好ましい。

【0051】

加熱の時間（加熱時間）は、目的とするシリコン酸化膜の厚さに応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、例えば、加熱温度を前記範囲とする場合には、10～90分程度であるのが好ましく、20～60分程度であるのがより好ましい。

また、酸素原子を含むガスとしては、例えば、酸素（純酸素）、オゾン、過酸化水素、水蒸気、一酸化窒素、二酸化窒素、酸化二窒素等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0052】

I-2：CVD法

CVD法は、所定圧力のチャンバ内に、シリコン酸化物前駆体と酸素原子を含むガスとを導入し、シリコン基板（半導体基板2）を加熱することにより、シリコン基板の表面に、シリコン酸化膜を形成する方法である。

シリコン酸化物前駆体としては、例えば、ジクロロシラン、ヘキサクロロジシラン、テトラキス（ヒドロカルビルアミノ）シラン、トリス（ヒドロカルビルアミノ）シラン等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0053】

酸素原子を含むガスとしては、例えば、酸素（純酸素）、オゾン、過酸化水素、水蒸気、一酸化窒素、二酸化窒素、酸化二窒素等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

加熱の温度（加熱温度）は、300～1000℃程度であるのが好ましく、500～800℃程度であるのがより好ましい。

【0054】

加熱の時間（加熱時間）は、目的とするシリコン酸化膜の厚さに応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、例えば、加熱温度を前記範囲とする場合には、10～90分程度であるのが好ましく、20～60分程度であるのがより好ましい。

チャンバ内の圧力（真空度）は、0.05 Torr～大気圧（760 Torr）程度であるのが好ましく、0.1～500 Torr程度であるのがより好ましい。

また、シリコン酸化物前駆体と酸素原子を含むガスとの混合比は、モル比で10:1～1:100程度であるのが好ましく、1:2～1:10程度であるのがより好ましい。

【0055】

II：シリコン酸窒化膜

ゲート絶縁膜3として、シリコン酸窒化（SiON）膜を形成する場合には、例えば、前記I-2のCVD法において、酸素原子を含むガスに代えて、酸素原子を含むガスと窒素原子を含むガスとの混合ガスを用いることにより形成することができる。

窒素原子を含むガスとしては、例えば、アンモニア、ヒドラジン、アルキルヒドラジン化合物、アジ化水素、一酸化窒素、二酸化窒素、酸化二窒素等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

また、その他、シリコン酸窒化膜は、例えば、窒素ガス（N₂）を含む雰囲気中でシリコン酸化物膜に対して熱処理を施すことによっても得ることができる。

【0056】

III：ハフニウムシリケート膜、ジルコニウムシリケート膜、アルミニウムシリケート膜

ゲート絶縁膜3として、ハフニウムシリケート（HfSiO）膜、ジルコニウムシリケート（ZrSiO）膜およびアルミニウムシリケート（AlSiO）膜を形成する場合には、例えば、CVD法、PVD法（真空蒸着法等の物理蒸着法）、スパッタリング法等を用いることができる。

【0057】

また、以上のような方法のうち任意の2つ以上の方法を用いることにより、さらに複合的な化合物で構成されるゲート絶縁膜3を形成することができる。

さらに、得られたゲート絶縁膜3には、例えば、水蒸気（H₂O）を含む雰囲気中で熱処理等を施すようにしてもよい。

この場合、加熱の温度（加熱温度）は、500～1200℃程度であるのが好ましく、700～1000℃程度であるのがより好ましい。

【0058】

加熱の時間（加熱時間）は、加熱温度を前記範囲とする場合には、10～90分程度であるのが好ましく、20～60分程度であるのがより好ましい。

また、雰囲気相対湿度は、50～100%RH程度が好ましく、75～100%RH程度であるのがより好ましい。

以上のような方法および条件でゲート絶縁膜3を形成することにより、水素原子の混入が抑えられる。これにより、Si-OH構造の存在量を極めて少なくすることができ、結果として、Si-OH構造とOSiO構造との相互作用が生じるのを阻止することができる。また、得られたゲート絶縁膜3は、より確実に、前述したようなA/Bが1.8以上なる関係を満足するものとなる。

【0059】

なお、ゲート絶縁膜3中の水素原子を重水素原子で置換する方法としては、例えば、A：ゲート絶縁膜3を形成した後、重水素ガス（D₂）を含む雰囲気中で、ゲート絶縁膜3に対して熱処理を施す方法、B：ゲート絶縁膜3を形成するに際して、半導体基板2を重水蒸気（D₂O）を含む雰囲気中で熱酸化を行う方法、C：ゲート絶縁膜3を形成した後、重水素アンモニアガス（ND₃）を含む雰囲気中で、ゲート絶縁膜3に対して熱処理を施す方法等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0060】

<4> 次に、図5（c）に示すように、ゲート絶縁膜3上に、導電膜51を形成する。

この導電膜51は、ゲート絶縁膜3上に、例えばCVD法等により、多結晶シリコン等

を堆積させて形成することができる。

<5> 次に、導電膜 51 上に、例えばフォトリソグラフィ法等により、ゲート電極 5 の形状に対応するレジストマスクを形成する。

そして、このレジストマスクを介して導電膜 51 の不要部分をエッチングにより除去する。これにより、図 6 (d) に示すようなゲート電極 5 が得られる。

このエッチングには、例えば、プラズマエッチング、リアクティブエッチング、ビームエッチング、光アシストエッチング等の物理的エッチング法、ウェットエッチング等の化学的エッチング法等のうちの 1 種または 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

【0061】

<6> 次に、図 6 (e) に示すように、半導体基板 2 のゲート電極 5 の両側にイオンドーピングを行い、ソース領域 22 およびドレイン領域 23 を形成する。

このとき、p 型不純物によりウェルを形成した場合には、 P^+ 等の n 型不純物をドーピングすることにより、ソース領域 22 およびドレイン領域 23 を形成する。

一方、n 型不純物によりウェルを形成した場合には、 B^+ 等の p 型不純物をドーピングすることによりソース領域 22 およびドレイン領域 23 を形成する。

【0062】

<7> 次に、図 6 (f) に示すように、各部が形成された半導体基板 2 上に、例えば CVD 法等により、 SiO_2 等を堆積させることで層間絶縁膜 4 を形成する。

<8> 次に、層間絶縁膜 4 上に、例えばフォトリソグラフィ法等により、コンタクトホールに対応する部分が開口したレジストマスクを形成する。

そして、このレジストマスクを介して、層間絶縁膜 4 の不要部分をエッチングにより除去する。これにより、図 7 (g) に示すように、チャンネル領域 21、ソース領域 22、ドレイン領域 23 のそれぞれに対応してコンタクトホール 41、42、43 が形成される。

【0063】

<9> 次に、コンタクトホール 41、42、43 の内部を含めて層間絶縁膜 4 上に、例えば CVD 法等により、導電性材料を堆積させ導電膜を形成する。

<10> 次に、導電膜上に、例えばフォトリソグラフィ法等により導電部の形状に対応するレジストマスクを形成する。

そして、このレジストマスクを介して、導電膜の不要部分をエッチングにより除去する。これにより、図 7 (h) に示すように、チャンネル領域 21、ソース領域 22、ドレイン領域 23 のそれぞれに対応して導電部 61、62、63 およびコンタクトプラグ 71、72、73 が形成される。

以上のような工程を経て、半導体素子 1 が製造される。

【0064】

<電子デバイス>

前述したような半導体素子 1 は、各種電子デバイスに適用される。

以下では、本発明の電子デバイスを透過型液晶表示装置に適用した場合を代表に説明する。

図 8 は、本発明の電子デバイスを透過型液晶表示装置に適用した場合の実施形態を示す分解斜視図である。

【0065】

なお、図 8 では、図が煩雑となるのを避けるため一部の部材を省略している。また、以下では、説明の都合上、図 8 中の上側を「上」、下側を「下」として説明する。

図 8 に示す透過型液晶表示装置 10 (以下、単に「液晶表示装置 10」と言う。) は、液晶パネル (表示パネル) 20 と、バックライト (光源) 60 とを有している。

この液晶表示装置 10 は、バックライト 60 からの光を液晶パネル 20 に透過させることにより画像 (情報) を表示し得るものである。

【0066】

液晶パネル 20 は、互いに対向して配置された第 1 の基板 220 と第 2 の基板 230 とを有し、これらの第 1 の基板 220 と第 2 の基板 230 との間には、表示領域を囲むよう

にしてシール材（図示せず）が設けられている。

そして、これらの第1の基板220、第2の基板230およびシール材により画成される空間には、電気光学物質である液晶が収納され、液晶層（中間層）24が形成されている。すなわち、第1の基板220と第2の基板230との間に、液晶層240が介挿されている。

【0067】

なお、図示は省略したが、液晶層240の上面および下面には、それぞれ、例えばポリイミド等で構成される配向膜が設けられている。これらの配向膜により液晶層240を構成する液晶分子の配向性（配向方向）が規制されている。

第1の基板220および第2の基板230は、それぞれ、例えば、各種ガラス材料、各種樹脂材料等で構成されている。

【0068】

第1の基板220は、その上面（液晶層240側の面）221に、マトリックス状（行列状）に配置された複数の画素電極223と、X方向に延在する走査線224と、Y方向に延在する信号線228とが設けられている。

各画素電極223は、透明性（光透過性）を有する透明導電膜により構成され、それぞれ、1つの半導体素子（本発明の半導体素子）1を介して、走査線224および信号線228に接続されている。

また、第1の基板220の下面には、偏光板225が設けられている。

【0069】

一方、第2の基板230は、その下面（液晶層240側の面）231に、複数の帯状をなす対向電極232が設けられている。これらの対向電極232は、互いに所定間隔をおいてほぼ平行に配置され、かつ、画素電極223に対向するように配列されている。

画素電極223と対向電極232とが重なる部分（この近傍の部分も含む）が1画素を構成し、これらの電極間で充放電を行うことにより、各画素毎に、液晶層240の液晶が駆動、すなわち、液晶の配向状態が変化する。

【0070】

対向電極232も、前記画素電極223と同様に、透明性（光透過性）を有する透明導電膜（により構成されている）。

各対向電極232の下面には、それぞれ、赤（R）、緑（G）、青（B）の有色層（カラーフィルター）233が設けられ、これらの各有色層233がブラックマトリックス234によって仕切られている。

【0071】

ブラックマトリックス234は、遮光機能を有し、例えば、クロム、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、亜鉛、チタンのような金属、カーボン等を分散した樹脂等で構成されている。

また、第2の基板230の上面には、前記偏光板225とは偏光軸が異なる偏光板235が設けられている。

【0072】

このような構成の液晶パネル20では、バックライト60から発せられた光は、偏光板225で偏光された後、第1の基板220および各画素電極223を介して、液晶層240に入射する。液晶層240に入射した光は、各画素毎に配向状態が制御された液晶により強度変調される。強度変調された各光は、有色層233、対向電極232および第2の基板230を通過した後、偏光板235で偏光され、外部に出射する。これにより、液晶表示装置10では、第2の基板230の液晶層240と反対側から、例えば、文字、数字、図形等のカラー画像（動画および静止画の双方を含む）を視認することができる。

なお、以上の説明では、本発明の電子デバイスとして、アクティブマトリックス駆動方式の透過型液晶表示装置に適用した場合を代表に説明したが、その他、本発明の電子デバイスは、反射型液晶表示装置や、有機または無機のEL表示装置、電気泳動表示装置に適用することもできる。

【0073】**<電子機器>**

前述したような液晶表示装置 10（本発明の電子デバイス）は、各種電子機器の表示部に用いることができる。

図 9 は、本発明の電子機器を適用したモバイル型（またはノート型）のパーソナルコンピュータの構成を示す斜視図である。

【0074】

この図において、パーソナルコンピュータ 1100 は、キーボード 1102 を備えた本体部 1104 と、表示ユニット 1106 とにより構成され、表示ユニット 1106 は、本体部 1104 に対しヒンジ構造部を介して回動可能に支持されている。

このパーソナルコンピュータ 1100 においては、表示ユニット 1106 が前述の液晶表示装置（電気光学装置）10 を備えている。

【0075】

図 10 は、本発明の電子機器を適用した携帯電話機（PHS も含む）の構成を示す斜視図である。

この図において、携帯電話機 1200 は、複数の操作ボタン 1202、受話口 1204 および送話口 1206 とともに、前述の液晶表示装置（電気光学装置）10 を表示部に備えている。

【0076】

図 11 は、本発明の電子機器を適用したデジタルスチルカメラの構成を示す斜視図である。なお、この図には、外部機器との接続についても簡易的に示されている。

ここで、通常のカメラは、被写体の光像により銀塩写真フィルムを感光するのに対し、デジタルスチルカメラ 1300 は、被写体の光像を CCD（Charge Coupled Device）などの撮像素子により光電変換して撮像信号（画像信号）を生成する。

【0077】

デジタルスチルカメラ 1300 におけるケース（ボディー）1302 の背面には、前述の液晶表示装置 10 が表示部に設けられ、CCD による撮像信号に基づいて表示を行う構成になっており、被写体を電子画像として表示するファインダとして機能する。

ケースの内部には、回路基板 1308 が設置されている。この回路基板 1308 は、撮像信号を格納（記憶）し得るメモリが設置されている。

【0078】

また、ケース 1302 の正面側（図示の構成では裏面側）には、光学レンズ（撮像光学系）や CCD などを含む受光ユニット 1304 が設けられている。

撮影者が表示部に表示された被写体像を確認し、シャッターボタン 1306 を押下すると、その時点における CCD の撮像信号が、回路基板 1308 のメモリに転送・格納される。

【0079】

また、このデジタルスチルカメラ 1300 においては、ケース 1302 の側面に、ビデオ信号出力端子 1312 と、データ通信用の入出力端子 1314 とが設けられている。そして、図示のように、ビデオ信号出力端子 1312 にはテレビモニタ 1430 が、データ通信用の入出力端子 1314 にはパーソナルコンピュータ 1440 が、それぞれ必要に応じて接続される。さらに、所定の操作により、回路基板 1308 のメモリに格納された撮像信号が、テレビモニタ 1430 や、パーソナルコンピュータ 1440 に出力される構成になっている。

【0080】

なお、本発明の電子機器は、図 9 のパーソナルコンピュータ（モバイル型パーソナルコンピュータ）、図 10 の携帯電話機、図 11 のデジタルスチルカメラの他にも、例えば、テレビや、ビデオカメラ、ビューファインダ型、モニタ直視型のビデオテープレコーダ、ラップトップ型パーソナルコンピュータ、カーナビゲーション装置、ページャ、電子手帳（通信機能付も含む）、電子辞書、電卓、電子ゲーム機器、ワードプロセッサ、ワーク

ステーション、テレビ電話、防犯用テレビモニタ、電子双眼鏡、POS端末、タッチパネルを備えた機器（例えば金融機関のキャッシュディスペンサー、自動券売機）、医療機器（例えば電子体温計、血圧計、血糖計、心電表示装置、超音波診断装置、内視鏡用表示装置）、魚群探知機、各種測定機器、計器類（例えば、車両、航空機、船舶の計器類）、フライトシュミレータ、その他各種モニタ類、プロジェクター等の投射型表示装置等に適用することができる。

以上、本発明の絶縁膜、半導体素子、電子デバイス、電子機器を図示の各実施形態に基づいて説明したが、本発明は、これらに限定されるものではなく、各構成は、同様の機能を発揮し得る任意のものと置換することができ、あるいは、任意の構成のものを付加することもできる。

【実施例】

【0081】

次に、本発明の具体的実施例について説明する。

1. 絶縁膜の作製および評価

1-1. 絶縁膜の作製

以下に示す各実施例および各比較例において、それぞれ、2つの絶縁膜を形成した。

（実施例1）

—1A— 面方位（100）のp型シリコン結晶基板を用意し、熱酸化処理によりシリコン酸化膜を形成した。

熱酸化処理は、相対湿度33%RHの水蒸気（ H_2O ）雰囲気中、750℃で行った。

得られたシリコン酸化膜は、4.2nmであった。

—2A— 次に、このシリコン酸化膜に対して、真空度 10^{-7} Pa、80℃から1000℃まで60℃/分で加熱した。

以上のようにして、絶縁膜を得た。

【0082】

（実施例2）

前記工程—1A—において、水蒸気雰囲気に代えて重水蒸気（ D_2O ）雰囲気とした以外は、前記実施例1と同様にして、絶縁膜（平均厚さ3.8nm）を得た。

（実施例3）

—1B— まず、面方位（100）のp型シリコン結晶基板を用意し、熱酸化処理を施した後、CVD法によりシリコン酸窒化膜を形成した。

熱酸化処理は、相対湿度33%RHの水蒸気（ H_2O ）雰囲気中、750℃で行った。

また、CVD法は、チャンバ内の圧力を0.02Paとし、ジクロロシランアンモニアのガスを供給しつつ、650℃×40分で行った。

得られたシリコン酸窒化膜の平均厚さは、3.7nmであった。

—2B— 次に、このシリコン酸窒化膜に対して、相対湿度95%RHの水蒸気（ H_2O ）雰囲気中、900℃×5分で熱処理を施した。

以上のようにして、絶縁膜を得た。

【0083】

（実施例4）

—1C— まず、面方位（100）のp型シリコン結晶基板を用意し、熱酸化処理を施した後、CVD法によりシリコン酸窒化膜（下地層）を形成した。

得られたシリコン酸窒化膜は、10nmであった。なお、このシリコン酸窒化膜は、印加電圧（電界強度）5～10MV/cmにおけるリーク電流値が極めて高く（ 1×10^{-5} A/cm²以上）、絶縁膜として機能しないものである。

【0084】

—2C— 次に、このシリコン酸窒化膜上に、CVD法によりハフニウムシリケート膜を形成した。

得られたハフニウムシリケート膜の平均厚さは、3.6nmであった。

—3C— 次に、このハフニウムシリケート膜に対して、相対湿度95%RHの水蒸気

(H₂O) 雰囲気中、900℃×5分で熱処理を施した。

以上のようにして、絶縁膜を得た。

【0085】

(実施例5)

前記工程-2C-において、CVD法によりジルコニウムシリケート膜を形成した以外は、前記実施例4と同様にして、絶縁膜(平均厚さ3.9nm)を得た。

(実施例6)

前記工程-2C-において、CVD法によりアルミニウムシリケート膜を形成した以外は、前記実施例4と同様にして、絶縁膜(平均厚さ4.1nm)を得た。

【0086】

(比較例1)

前記工程-2A-を省略した以外は、前記実施例1と同様にして、絶縁膜(平均厚さ3.8nm)を得た。

(比較例2)

前記工程-2B-を省略した以外は、前記実施例3と同様にして、絶縁膜(平均厚さ3.8nm)を得た。

【0087】

(比較例3)

前記工程-3C-を省略した以外は、前記実施例4と同様にして、絶縁膜(平均厚さ4.0nm)を得た。

(比較例4)

前記工程-3C-を省略した以外は、前記実施例5と同様にして、絶縁膜(平均厚さ3.6nm)を得た。

(比較例5)

前記工程-3C-を省略した以外は、前記実施例6と同様にして、絶縁膜(平均厚さ3.9nm)を得た。

【0088】

1-2. 絶縁膜の評価

1-2-1. 赤外線吸収スペクトルの測定

各実施例および各比較例の絶縁膜について、それぞれ、多重反射ATR法(赤外吸収スペクトル法)により、赤外線吸収を測定した。

なお、多重反射ATR法による測定条件は、以下の通りである。

【0089】

- ・FTIR装置 : Bruker社製、「IFS-120HR」
- ・光源 : SiC
- ・検出器 : MCT
- ・ビームスプリッタ : Ge/KBr
- ・分解能 : 4cm⁻¹
- ・付属装置 : 多重反射ATR測定用アタッチメント(Wilkes社製)
- ・プリズム : Ge
- ・入射角 : 60°
- ・偏光 : P偏光

各実施例および各比較例の絶縁膜において、それぞれのA/Bを、以下の表1に示す。
なお、表1中の数値は、絶縁膜の異なる2つのサンプルにおける平均値である。

また、一例として、実施例1および比較例1の絶縁膜において得られた赤外線吸収スペクトルを、それぞれ、図12に示す。

【0090】

【表 1】

表 1

	絶縁膜	A/B
実施例 1	シリコン酸化膜	2.49
実施例 2	シリコン酸化膜 (重水素原子置換)	6.26
実施例 3	シリコン酸窒化膜	6.82
実施例 4	ハフニウムシリケート膜	2.43
実施例 5	ジルコニウムシリケート膜	2.15
実施例 6	アルミニウムシリケート膜	2.41
比較例 1	シリコン酸化膜	1.24
比較例 2	シリコン酸窒化膜	1.55
比較例 3	ハフニウムシリケート膜	0.95
比較例 4	ジルコニウムシリケート膜	0.90
比較例 5	アルミニウムシリケート膜	0.88

【0091】

表 1、図 12 に示すように、各実施例の絶縁膜は、いずれも、A/B が 1.8 以上であった。

これに対し、各比較例の絶縁膜は、A/B が 1.8 を大きく下回るものであった。

1-2-2. リーク開始電圧値の測定

次に、各実施例および各比較例の絶縁膜について、それぞれ、印加電圧の値を変化させたときのリーク開始電圧値を測定した。

【0092】

各実施例および各比較例の絶縁膜において、それぞれ、印加電圧 0 ~ 5 V の範囲で変化させたときの、リーク電流が発生し始めた電圧値を、以下の表 2 に示す。なお、表 2 中の数値は、2 つの絶縁膜の平均値である。

また、一例として、実施例 1 および比較例 1 の絶縁膜において測定された印加電圧の値の変化とリーク電流値の変化との関係を示すグラフを、図 13 に示す。

【0093】

【表 2】

表 2

	絶縁膜	リーク開始電圧値 [V]
実施例 1	シリコン酸化膜	2.6
実施例 2	シリコン酸化膜 (重水素原子置換)	2.7
実施例 3	シリコン酸窒化膜	3.0
実施例 4	ハフニウムシリケート膜	2.6
実施例 5	ジルコニウムシリケート膜	2.4
実施例 6	アルミニウムシリケート膜	2.4
比較例 1	シリコン酸化膜	0.7
比較例 2	シリコン酸窒化膜	0.9
比較例 3	ハフニウムシリケート膜	0.6
比較例 4	ジルコニウムシリケート膜	0.5
比較例 5	アルミニウムシリケート膜	0.4

【0094】

表 2 および図 13 に示すように、各実施例の絶縁膜は、いずれも、高い印加電圧 (2.4 V 以上) において、リーク電流が流れ始めた。

これに対して、各比較例の絶縁膜では、いずれも、低い印加電圧 (0.7 V 以下) において、リーク電流が流れ始めた。

1-2-3. リーク電流値の測定

次に、各実施例および各比較例の絶縁膜について、それぞれ、電界強度 (印加電圧) の値を変化させたときのリーク電流値の変化を測定した。

なお、測定面積は、 0.02039 cm^2 とした。

各実施例および各比較例の絶縁膜において、それぞれ、電界強度 $0 \sim -5\text{ MV/cm}$ の範囲で測定されたリーク電流の最大値を、以下の表 3 に示す。なお、表 3 中の数値は、2 つの絶縁膜の平均値である。

【0095】

【表 3】

表 3

	絶縁膜	リーク電流の最大値 [A/cm ²]
実施例 1	シリコン酸化膜	3×10^{-9}
実施例 2	シリコン酸化膜 (重水素原子置換)	2×10^{-9}
実施例 3	シリコン酸窒化膜	1×10^{-9}
実施例 4	ハフニウムシリケート膜	4×10^{-9}
実施例 5	ジルコニウムシリケート膜	5×10^{-9}
実施例 6	アルミニウムシリケート膜	4×10^{-9}
比較例 1	シリコン酸化膜	2×10^{-8}
比較例 2	シリコン酸窒化膜	1×10^{-8}
比較例 3	ハフニウムシリケート膜	3×10^{-8}
比較例 4	ジルコニウムシリケート膜	4×10^{-8}
比較例 5	アルミニウムシリケート膜	4×10^{-8}

【0096】

各実施例の絶縁膜は、いずれも、電界強度 $0 \sim 10 \text{ MV/cm}$ の範囲 (特に、表 3 に示すように、 $0 \sim 5 \text{ MV/cm}$ の範囲) において、リーク電流値が小さく抑えられていた。

これに対して、各比較例の絶縁膜では、いずれも、低い電界強度において、大きなリーク電流が流れた。

【0097】

1-2-4. Qbd 値の測定

次に、各実施例および各比較例の絶縁膜について、それぞれ、Qbd 値を測定した。

ここで、Qbd 値とは、絶縁膜に電圧を印加したときに、絶縁破壊が生じるまでに流れた総電荷量であり、この値が大きい程、絶縁破壊が生じ難いことを意味する。

この Qbd 値の測定では、水銀電極を用いて絶縁膜に定電流を供給し、小規模な電圧変化が初めて生じた時点を SBD とし、急激な電圧変化が生じた時点を HBD とした。そして、SBD が生じるまでに流れた総電荷量 (Qbd (SBD) 値) と、HBD が生じるまでに流れた総電荷量 (Qbd (HBD) 値) とを測定した。

【0098】

なお、測定面積は 0.02039 cm^2 、印加電流は 0.01226 A/cm^2 とした。

各実施例および各比較例の絶縁膜において、それぞれ測定された Qbd (SBD) 値と Qbd (HBD) 値とを、以下の表 4 に示す。なお、表 4 中の数値は、2 つの絶縁膜の平均値である。

【0099】

【表 4】

表 4

	絶縁膜	Q b d 値 [C/cm ²]	
		SBD* ¹	HBD* ²
実施例 1	シリコン酸化膜	83	265
実施例 2	シリコン酸化膜 (重水素原子置換)	86	325
実施例 3	シリコン酸窒化膜	89	347
実施例 4	ハフニウムシリケート膜	81	256
実施例 5	ジルコニウムシリケート膜	76	223
実施例 6	アルミニウムシリケート膜	79	243
比較例 1	シリコン酸化膜	15	43
比較例 2	シリコン酸窒化膜	17	46
比較例 3	ハフニウムシリケート膜	12	35
比較例 4	ジルコニウムシリケート膜	10	29
比較例 5	アルミニウムシリケート膜	7	26

* 1 : ソフトブレイクダウン * 2 : ハードブレイクダウン

表 4 に示すように、各実施例の絶縁膜の Q b d (SBD) 値は、いずれも、各比較例の絶縁膜の Q b d (SBD) 値よりも大きなものであった。

これに対して、各実施例の絶縁膜の Q b d (HBD) 値も同様に、いずれも、各比較例の絶縁膜の Q b d (HBD) 値よりも大きなものであった。

以上のような各評価結果から、A/B が 1.8 以上なる関係を満足する絶縁膜 (本発明の絶縁膜) は、絶縁破壊耐性に優れることが明らかとなった。

また、A/B が大きくなるのにしたがって、絶縁膜は、その絶縁破壊耐性が向上する傾向を示した。

【0100】

2. 半導体素子の作製および評価

2-1. 半導体素子の作製

図 1 に示す半導体素子を、前記実施形態で説明したような方法にしたがって作製した。なお、ゲート絶縁膜は、前記各実施例および各比較例と同様にして形成した。

2-2. 半導体素子の評価

各半導体素子について、それぞれ、スイッチング特性を調べた。

【0101】

その結果、各実施例と同様にして形成したゲート絶縁膜を備える半導体素子は、いずれも、長期間に亘り良好なスイッチング特性が得られた。

これに対して、各比較例と同様にして形成したゲート絶縁膜を備える半導体素子は、いずれも、リーク電流が認められ、スイッチング特性が不安定であり、早期にゲート絶縁膜に絶縁破壊が生じ、スイッチング素子としての機能が失われた。

【図面の簡単な説明】

【0102】

【図 1】 本発明の絶縁膜を適用した半導体素子の実施形態を示す縦断面図である。

【図 2】 絶縁膜の分子構造を示す模式図である。

【図 3】 絶縁膜の分子構造を示す模式図である。

【図 4】 SiO₂ 膜において得られた赤外線の吸収スペクトルの一例を示す図である。

【図 5】 図 1 に示す半導体素子の製造方法を説明するための図 (縦断面図) である。

【図 6】図 1 に示す半導体素子の製造方法を説明するための図（縦断面図）である。

【図 7】図 1 に示す半導体素子の製造方法を説明するための図（縦断面図）である。

【図 8】本発明の電子デバイスを透過型液晶表示装置に適用した場合の実施形態を示す分解斜視図である。

【図 9】本発明の電子機器を適用したモバイル型（またはノート型）のパーソナルコンピュータの構成を示す斜視図である。

【図 10】本発明の電子機器を適用した携帯電話機（PHS も含む）の構成を示す斜視図である。

【図 11】本発明の電子機器を適用したデジタルスチルカメラの構成を示す斜視図である。

【図 12】実施例 1 および比較例 1 の絶縁膜において得られた赤外吸収スペクトルを示す図である。

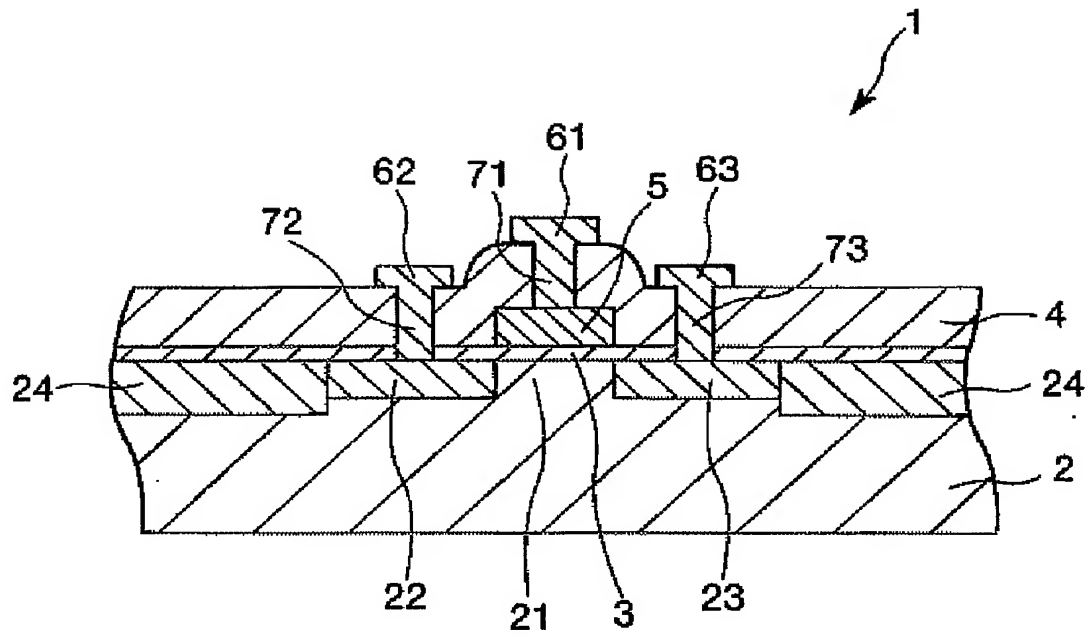
【図 13】実施例 1 および比較例 1 の絶縁膜において測定された印加電圧値の変化とリーク電流値の変化との関係を示す図である。

【符号の説明】

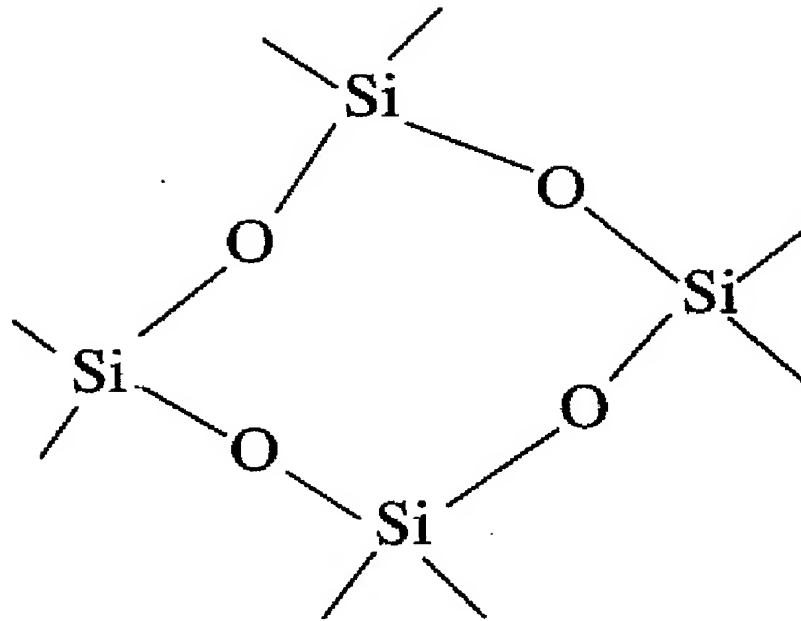
【0103】

1・・・半導体素子 2・・・基板 21・・・チャネル領域 22・・・ソース領域 23・・・ドレイン領域 24・・・素子分離構造 3・・・ゲート絶縁膜 31・・・不完全な配位構造 32・・・Si-OH構造 33・・・Si-H構造 34・・・Oが3配位するSi-OH構造 4・・・絶縁層 5・・・ゲート電極 41、42、43・・・コンタクトホール 51・・・導電膜 61、62、63・・・導電部 71、72、73・・・コンタクトプラグ 10・・・液晶表示装置 20・・・液晶パネル 220・・・第1の基板 221・・・上面 223・・・画素電極 224・・・走査線 225・・・偏光板 228・・・信号線 230・・・第2の基板 231・・・下面 232・・・対向電極 233・・・有色層 234・・・ブラックマトリックス 235・・・偏光板 240・・・液晶層 60・・・バックライト 1100・・・パーソナルコンピュータ 1102・・・キーボード 1104・・・本体部 1106・・・表示ユニット 1200・・・携帯電話機 1202・・・操作ボタン 1204・・・受話口 1206・・・送話口 1300・・・デジタルスチルカメラ 1302・・・ケース（ボディー） 1304・・・受光ユニット 1306・・・シャッターボタン 1308・・・回路基板 1312・・・ビデオ信号出力端子 1314・・・データ通信用の入出力端子 1430・・・テレビモニタ 1440・・・パーソナルコンピュータ

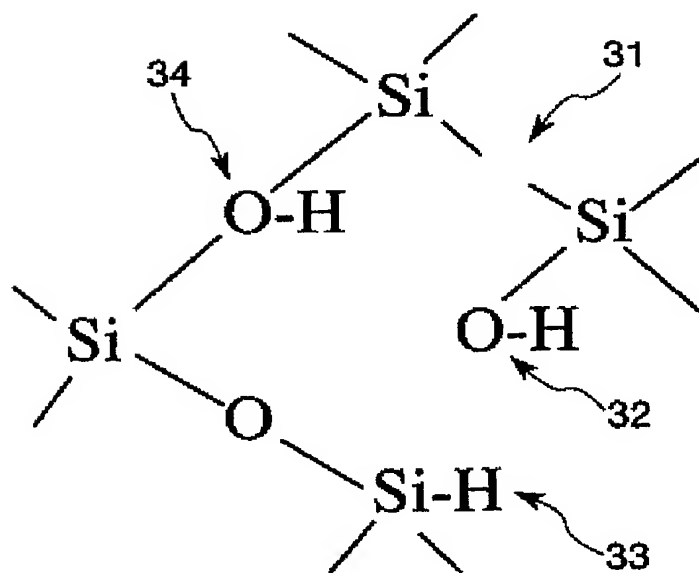
【書類名】 図面
【図 1】



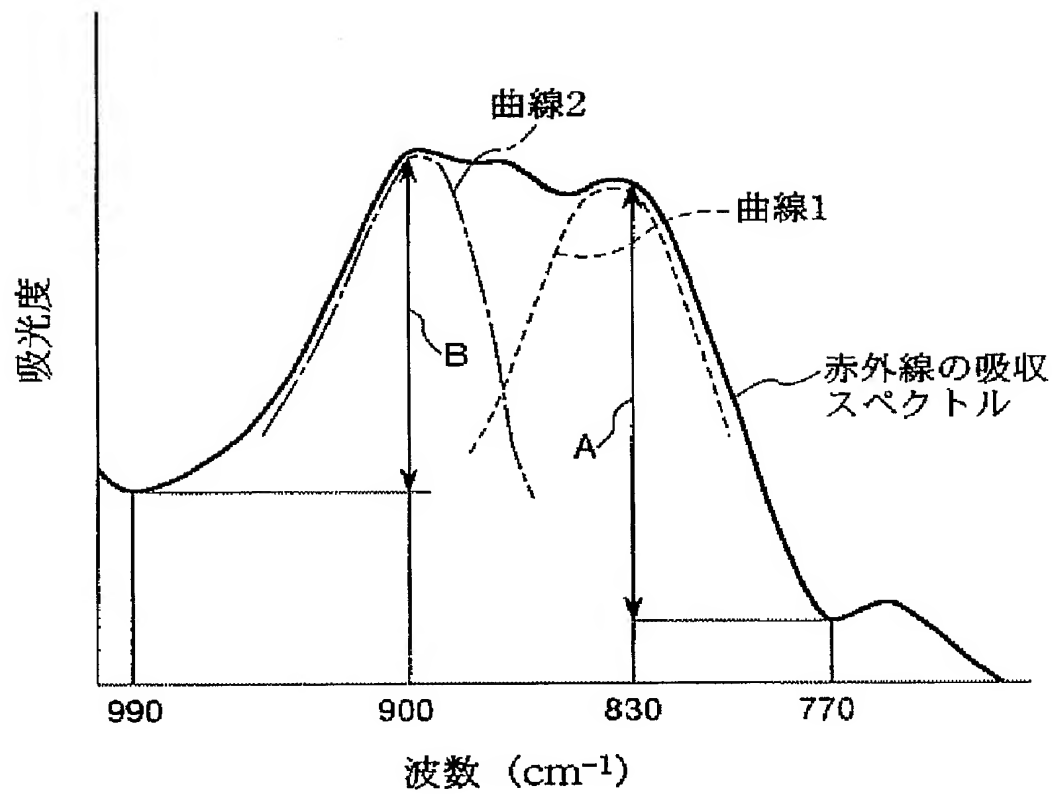
【図 2】



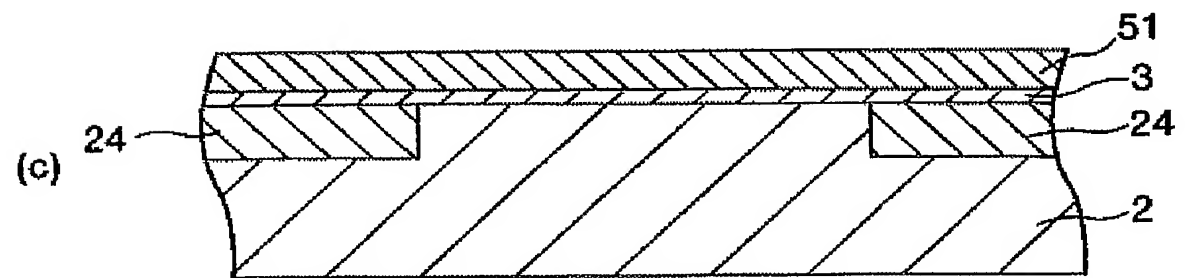
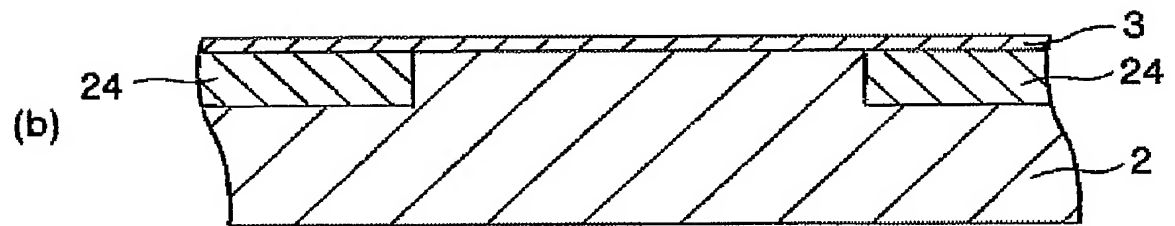
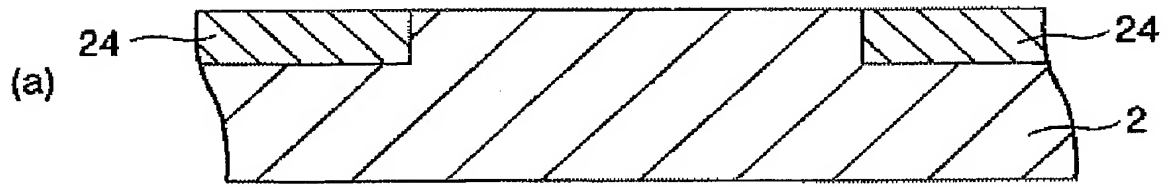
【図 3】



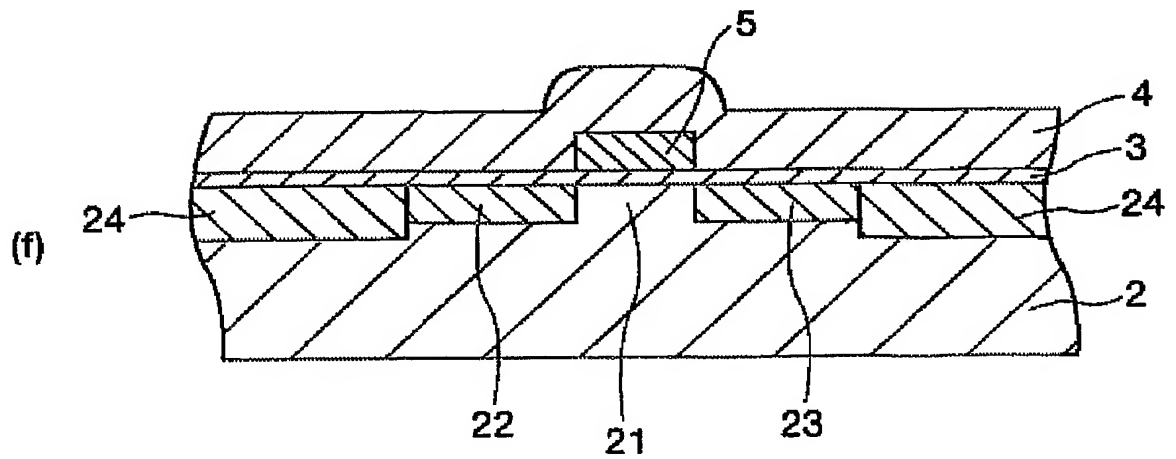
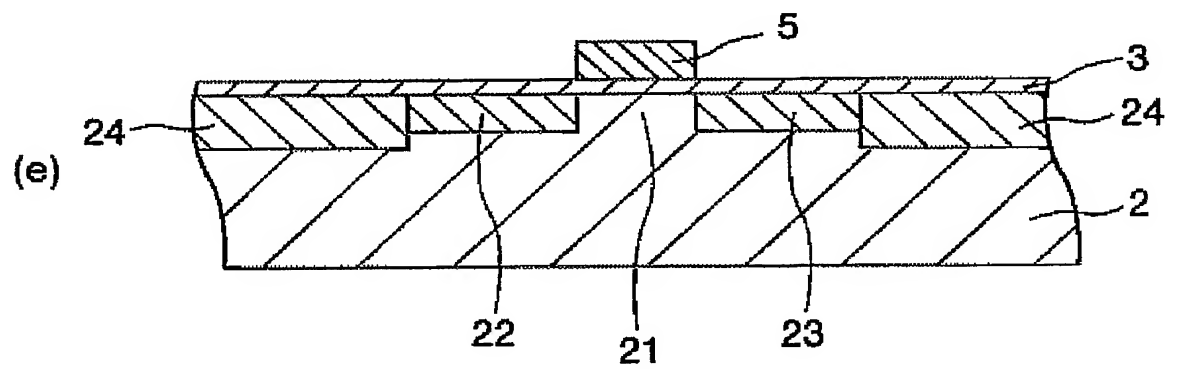
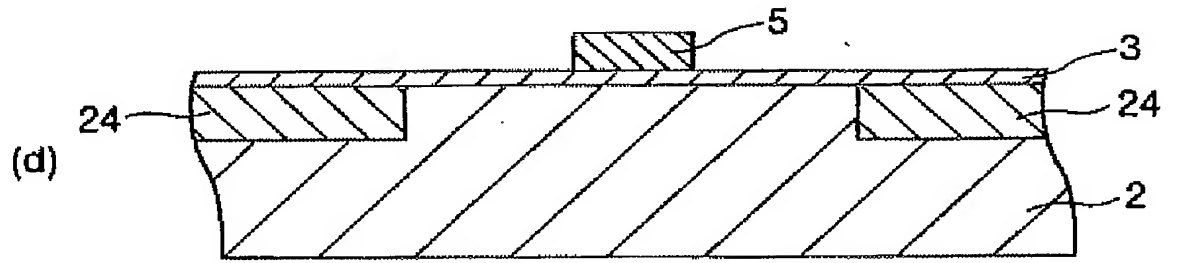
【図 4】



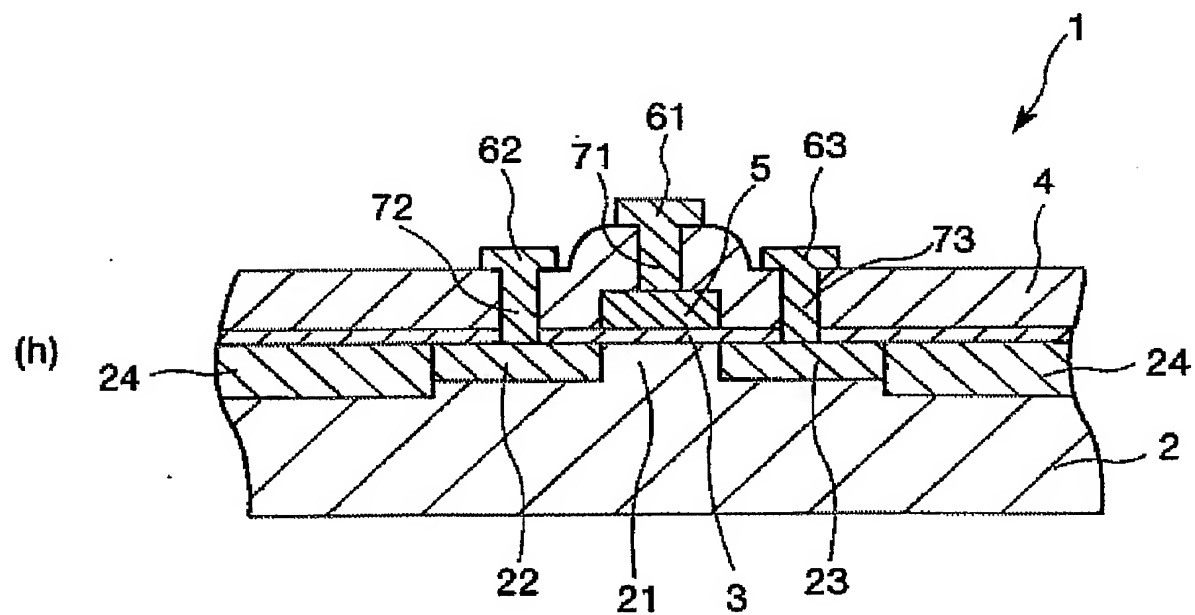
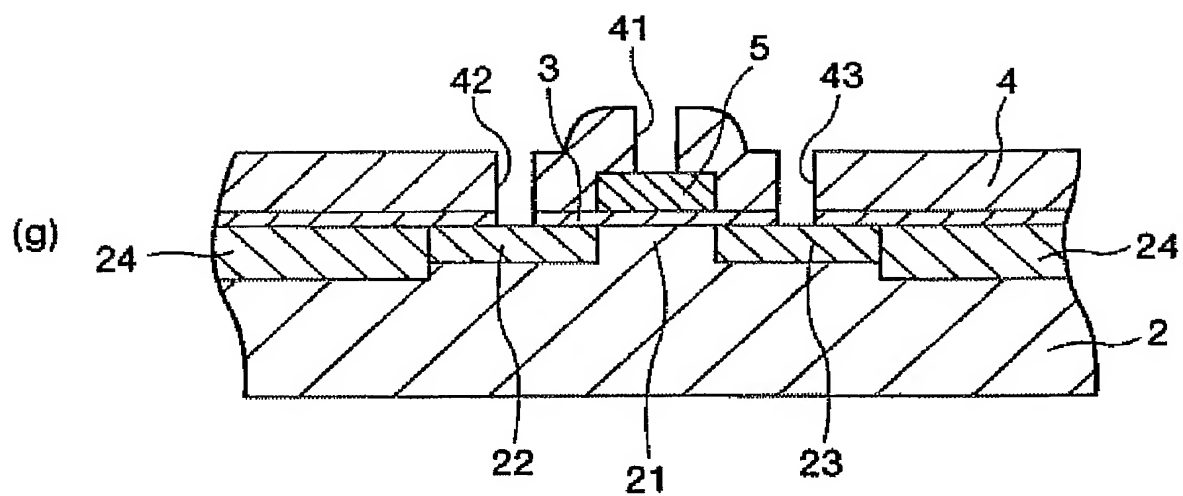
【図 5】



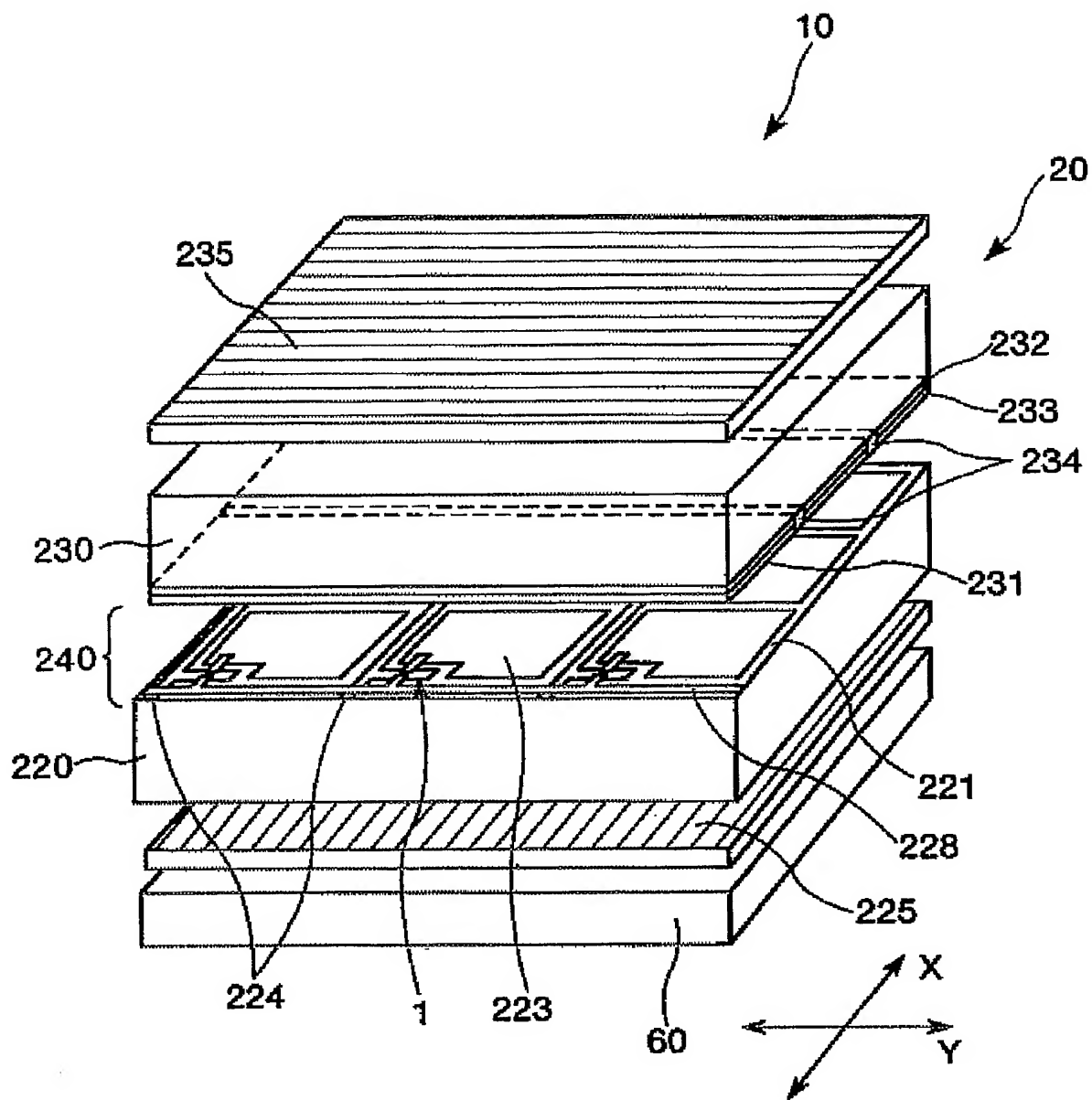
【図 6】



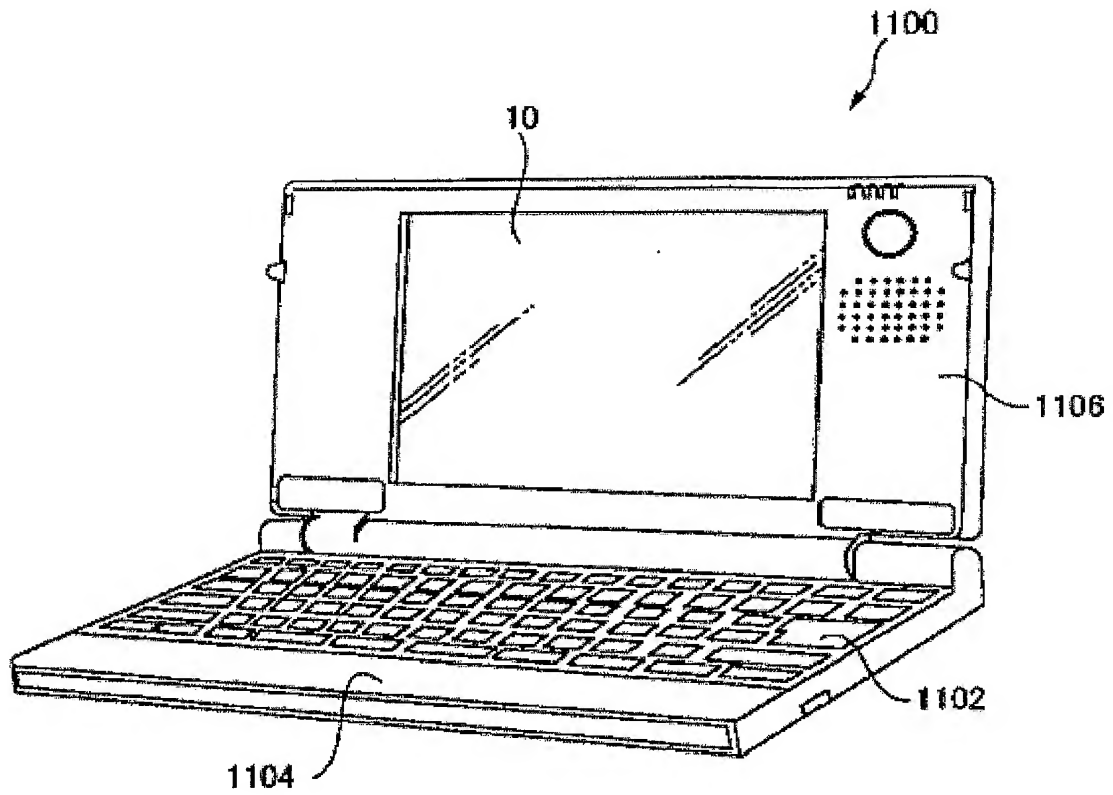
【図 7】



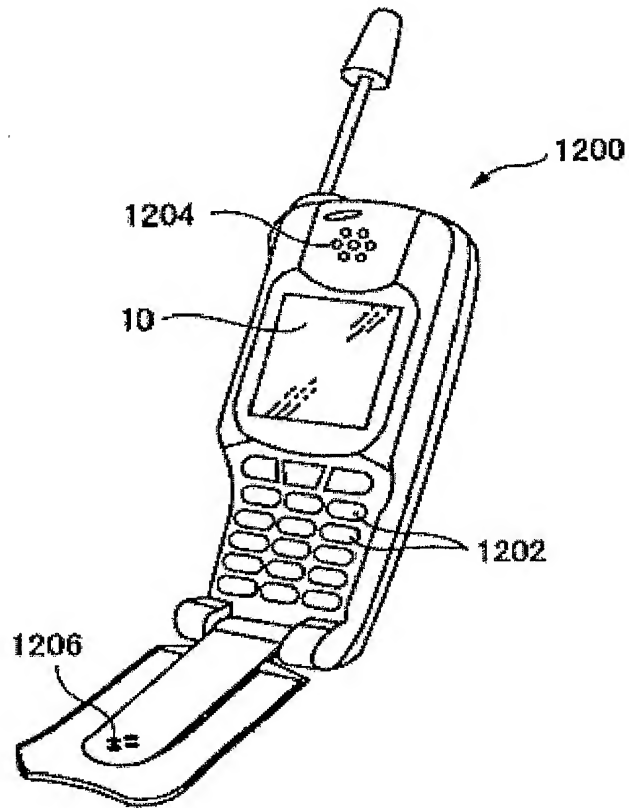
【図 8】



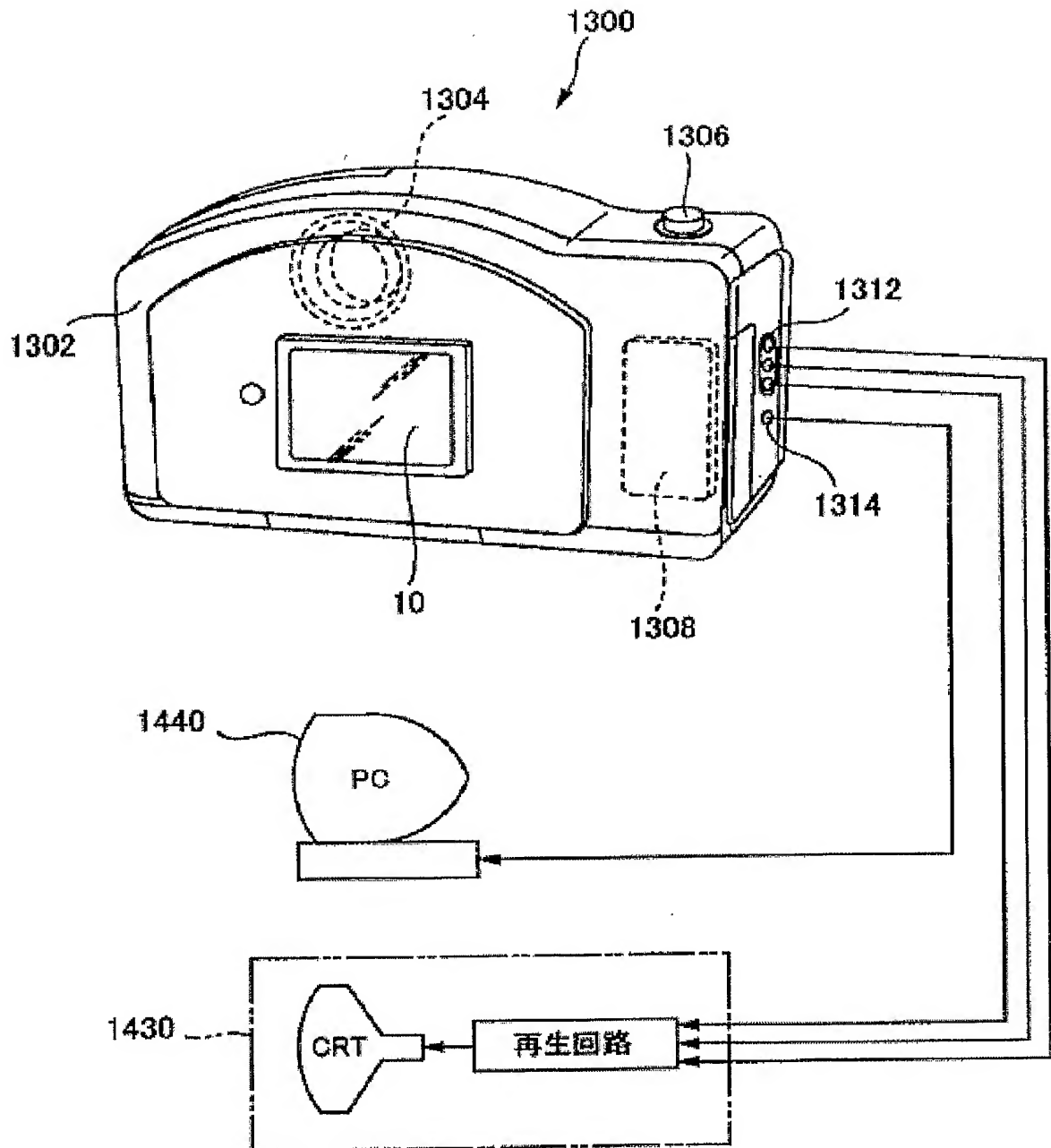
【図 9】



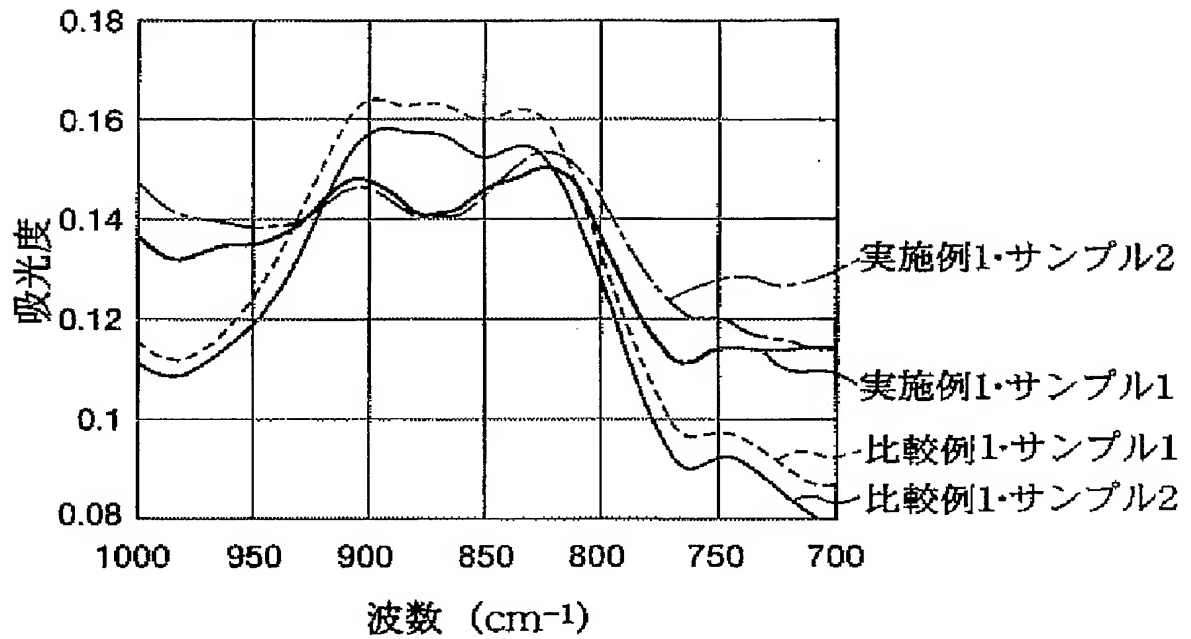
【図 10】



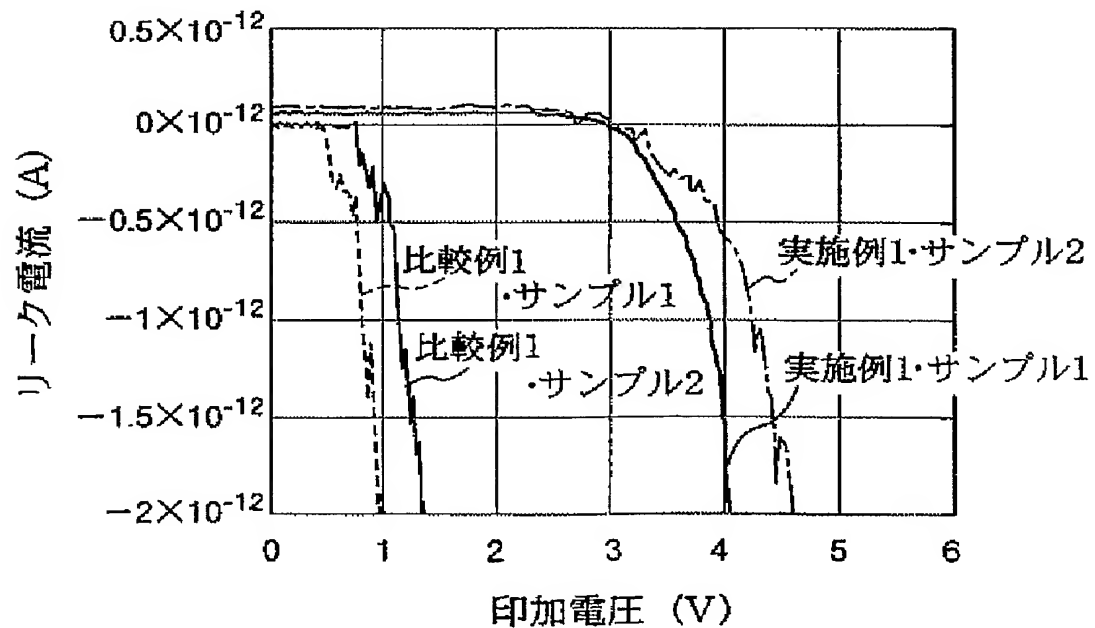
【図 11】



【図 1 2】



【図 1 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 薄膜化した場合でも SBD や SILC が生じ難く、高い絶縁破壊耐性が得られる絶縁膜、それを用いた半導体素子、信頼性の高い電子デバイスおよび電子機器を提供すること。

【解決手段】 ゲート絶縁膜 3 は、シリコンおよび酸素原子を含有する絶縁性無機材料を主材料として構成され、水素原子を含むものであり、電界を印加したことがない状態で室温においてフーリエ変換赤外吸収スペクトル法で測定したとき、波数 $830 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外線吸収度のうちの少なくとも一部が、波数 830 cm^{-1} の赤外線の吸光度および 900 cm^{-1} の赤外線の吸光度のいずれか小さい方より小さく、かつ、波数 830 cm^{-1} の赤外線の吸光度と波数 770 cm^{-1} の赤外線の吸光度との差の絶対値を A とし、波数 900 cm^{-1} の赤外線の吸光度と波数 990 cm^{-1} の赤外線の吸光度との差の絶対値を B としたとき、 A/B が 1.8 以上なる関係を満足する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-219192
受付番号	50401263780
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 7月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 7月27日
【特許出願人】	
【識別番号】	000002369
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
【氏名又は名称】	セイコーエプソン株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100091292
【住所又は居所】	東京都港区西新橋1丁目18番9号 西新橋ノアビル4階 朝比・増田特許事務所
【氏名又は名称】	増田 達哉
【選任した代理人】	
【識別番号】	100091627
【住所又は居所】	東京都港区西新橋1丁目18番9号 西新橋ノアビル4階 朝比・増田特許事務所
【氏名又は名称】	朝比 一夫

特願 2 0 0 4 - 2 1 9 1 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

氏 名

セイコーエプソン株式会社